

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

第2841077号

(45)発行日 平成10年(1998)12月24日

(24)登録日 平成10年(1998)10月23日

(51)Int.Cl.<sup>9</sup>

識別記号

F I

C 0 8 K 5/23

C 0 8 K 5/23

C 0 8 L 101/00

C 0 8 L 101/00

// C 0 9 B 45/00

C 0 9 B 45/00

請求項の数2 (全 12 頁)

(21)出願番号 特願平1-127058

(22)出願日 平成1年(1989)5月19日

(65)公開番号 特開平2-305832

(43)公開日 平成2年(1990)12月19日

審査請求日 平成8年(1996)5月20日

(73)特許権者 999999999

オリエント化学工業株式会社

大阪府大阪市旭区新森1丁目7番14号

(72)発明者 林 和彦

大阪府寝屋川市讃良東町8番1号 オリ

エント化学工業株式会社生産技術センタ

ー内

(72)発明者 大木 泰宏

大阪府寝屋川市讃良東町8番1号 オリ

エント化学工業株式会社生産技術センタ

ー内

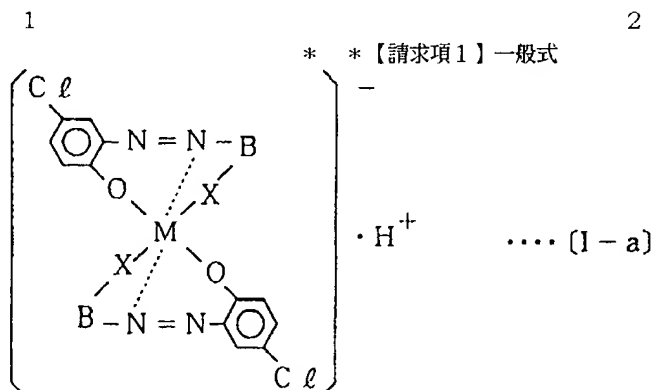
(74)代理人 弁理士 高良 尚志

審査官 杉原 進

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 熱可塑性樹脂の着色法

(57)【特許請求の範囲】

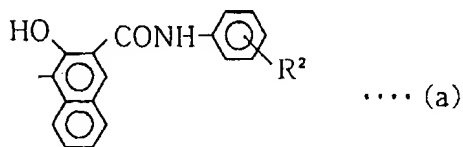


[式中、

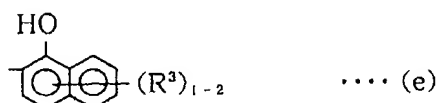
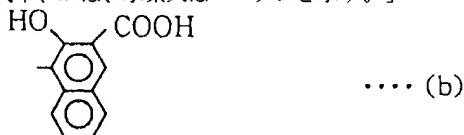
Bは下記式(a)、(b)、(c)、(d)、(e)、  
(f)、(g)、(h)及び(i)で表わされるカップ※

※リング成分残基の群から選ばれたカップリング成分残基  
を示し、Xは、アゾ基に隣接し、-O-、-S-、-CO  
2-又は-NH-を示し、Mは2価または3価の金属を示

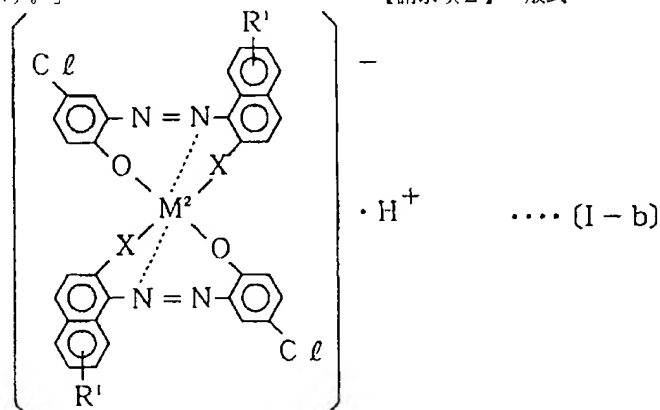
す。]で表わされる1:2型金属アゾ錯塩染料を熱可塑性樹脂に配合することを特徴とする熱可塑性樹脂の着色法。



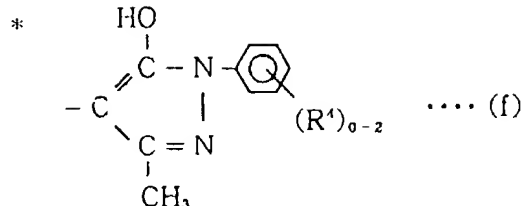
[式中、R²は、水素又はハロゲンを示す。]



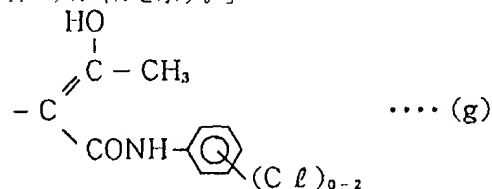
[式中、(R³)₁₋₂は1～2個の置換基R³を意味し、各R³は、互いに独立的に、ハロゲン、メチル、メトキシ、水素又はヒドロキシを示す。]



[式中、Xは、アゾ基に隣接し、-O-、-S-、-CO₂-又は-NH-を示し、M²はCo、Fe、Cu、Ni、Zn又はAlを示し、R¹は、水素、アセチルアミノ、メトキシカルボニルアミノ又はメトキシスルホニルアミノを示す。]で表わされる1:2型金属アゾ錯塩染料を熱可塑性樹脂に配合するこ ※50



[式中、(R⁴)₀₋₂は0～2個の置換基R⁴を意味し、各R⁴は、互いに独立的に、ハロゲン、スルファモイル又はC₁₋₁₄-アルキルを示す。]



[式中、(Cℓ)₀₋₂は0～2個の置換基Cℓを意味する。]



[式中、R⁵は、フェニル、ハロゲン又はC₁₋₁₈-アルキルを示す。]



【請求項2】一般式

※とを特徴とする熱可塑性樹脂の着色法。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明は、汎用プラスチック、エンジニアリングプラスチック、電機・電子部品用樹脂、フィルム、モノフィラメント等の熱可塑性樹脂を、1:2型金属アゾ錯塩染

\*ものも多い。

そのため、従来は、熱可塑性樹脂の着色に油溶性染料を使用しても、成形温度が高温である場合は成形時に昇華や退色が生じるの殆どと実用に供し得ず、また、低温で成形された製品であっても、光により変退色を受け易かった。

本発明は、従来の熱可塑性樹脂の着色方法に存した如上の問題点を鑑み完成されたものであり、その第1の目的は、汎用プラスチックや汎用エンジニアリングプラスチックなどにおける比較的高い成形温度にも十分耐える、耐熱性に優れた熱可塑性樹脂の着色法を提供することにある。

また本発明の第2の目的は、着色力が大きく、透明性及び色彩鮮明性に優れた熱可塑性樹脂の着色法を提供することにある。

更に本発明の第3の目的は、プラスチックの機械的強度の低下、成形収縮率の変化、発泡阻害等の障害が生じ難い熱可塑性樹脂の着色法を提供することにある。

「課題を解決するための手段」

本発明者らは、上記目的を達成すべく研究を積み重ねた結果、4-クロロ-2-アミノフェノールをジアゾ成分とする特定のモノアゾ系色素の金属錯塩染料を使用して熱可塑性樹脂を染色した場合に、比較的高温の着色・成形条件においても、また光によっても変退色し難く、而も成形後においても色調が鮮明であり、且つ着色度が高いことを見出し、茲に本発明を完成したものである。

すなわち、本発明は、  
一般式

$$\cdot \text{H}^+ \quad \dots [1 - a]$$

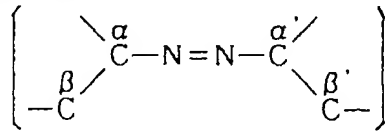
〔式中、  
Bは下記式（a）、（b）、（c）、（d）、（e）、  
（f）、（g）、（h）及び（i）で表わされるカップ  
リング成分残基の群から選ばれたカップリング成分残基  
を示し、Xは、アゾ基に隣接し、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO$   
 $_2-$ 又は $-NH-$ を示し、Mは2価または3価の金属を示  
す。〕で表わされる1:2型金属アゾ錯塩染料を熱可塑性  
樹脂に配合することを特徴とする熱可塑性樹脂の着色法  
である。

※は明らかではないが、使用する金属錯塩染料のジアゾ成分中の核置換クロル原子に因るものと推定される。

本発明においては、一般式〔I-a〕において対イオンが水素イオンであるため、対イオンが第1級～第3級アミンのアンモニウム又は第4級アンモニウム或はカチオン界面活性剤などであるアミン塩型金属錯塩染料を用いるよりも、耐移行性及び耐熱性に優れる。

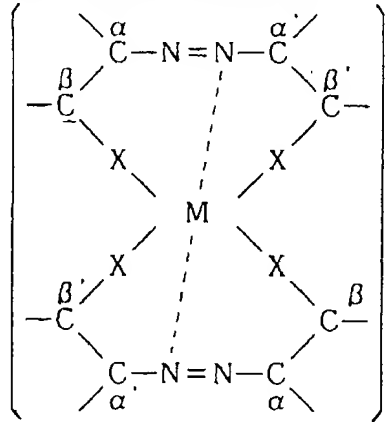
本発明方法において、上記の如く、モノアゾ系色素の1:2型金属アゾ錯塩染料を熱可塑性樹脂の着色剤として用いるものである。

一般に、下記一般式〔II〕で表わされるモノアゾ系色素\*



.....〔II〕

が下記一般式〔III〕で表わされる金属錯塩染料



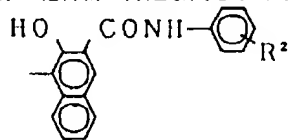
.....〔III〕

〔式中、Xは-O-、-S-、-CO<sub>2</sub>-または-NH-を示し、Mは2価または3価の金属を示す。〕

を形成する場合、通常、アゾ基のβ、β'位の炭素にヒドロキシル基、メルカプト基、カルボキシル基、アミノ基等で代表される活性水素含有基が必要である。

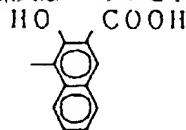
本発明方法に用いる金属錯塩染料を形成するモノアゾ系色素は、一般式〔II〕に基づけば、β位にヒドロキシル基、核にクロルを有する4-クロロ-2-アミノフェノールをジアゾ成分とし、β'位にヒドロキシル基、メルカプト基、カルボキシ基、アミノ基から選ばれた活性水素含有基を有する化合物をカップリング成分とするものである。

カップリング成分の化合物の好適な例としては、パラ※

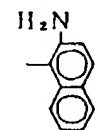


.....〔a〕

〔式中、R<sup>2</sup>は、水素又はハロゲンを示す。〕



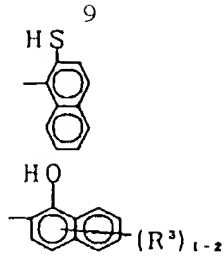
.....〔b〕



.....〔c〕

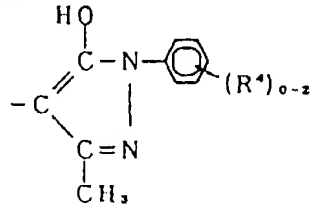
※フェニルフェノールで代表されるパラ置換フェノール類、βナフトールで代表される核置換βナフトール類、1-フェニル-3-メチル-5-ピラゾロンで代表されるピラゾロン系化合物、β-チオナフトールで代表される核置換β-チオナフトール類、アセト酢酸アニリドで代表されるアセト酢酸アニリド誘導体等を挙げることができる。

このようなカップリング成分の残基、すなわち一般式〔I-a〕におけるカップリング成分残基Bは下記式（a）、（b）、（c）、（d）、（e）、（f）、（g）、（h）及び（i）で表わされるカップリング成分残基の群から選ばれたものである。

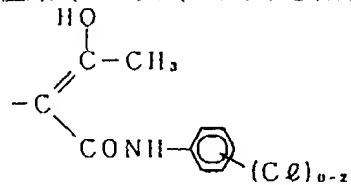


..... (e)

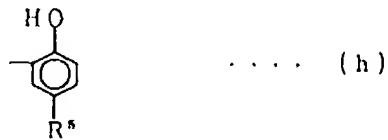
[式中、 $(R^3)_{1-2}$ は1～2個の置換基 $R^3$ を意味し、各 $R^3$ は、互いに独立的に、ハロゲン、メチル、メトキシ、\*  
\*水素又はヒドロキシを示す。]



[式中、 $(R^4)_{0-2}$ は0～2個の置換基 $R^4$ を意味し、各 $R^4$ は、互いに独立的に、ハロゲン、スルファモイル又はC※  
※1-14-アルキルを示す。]



[式中、 $(Cl)_{0-2}$ は0～2個の置換基Clを意味する。]



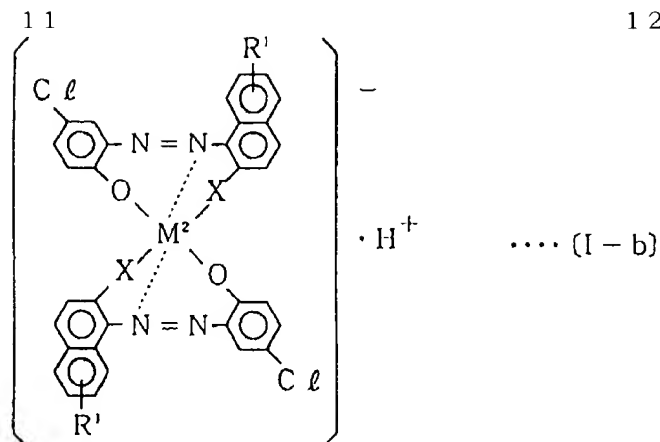
[式中、 $R^5$ は、フェニル、ハロゲン又はC1-18-アルキルを示す。]



★

★ 一般式〔I-a〕で表わされる金属錯塩染料の金属Mは、錯体を形成し得る金属を指す。具対例として、2価または3価の金属から選ばれるクロム、コバルト、鉄、銅、ニッケル、亜鉛、アルミニウム等が挙げられる。好ましくは、クロム、コバルト、ニッケルである。

30 また、本発明の熱可塑性樹脂の着色法は、  
一般式



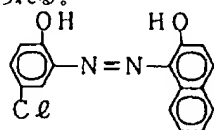
〔式中、

Xは、アゾ基に隣接し、-O-、-S-、-CO<sub>2</sub>-又は-NH-を示し、M<sup>2</sup>はCo、Fe、Cu、Ni、Zn又はAlを示し、R<sup>1</sup>は、水素、アセチルアミノ、メトキシカルボニルアミノ又はメトキシスルホニルアミノを示す。〕で表わされる1:2型金属アゾ錯塩染料を熱可塑性樹脂に配合するものとすることもできる。

本発明に係る金属錯塩染料の合成は、一般に良く知られているジアゾ化・カップリング反応によって得られるモノアゾ色素を、所望の金属錯塩化剤の存在下、水および/または有機溶媒、好ましくは、メタノール、エタノール、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコール等の水溶性有機溶剤中に分散又は溶解し、pH調整剤を加えて、反応して得られる。

一般式〔I-a〕及び一般式〔I-b〕における対イオンは水素であるから鉍酸を含む水で希釈して沈殿せしめ、ろ取することにより得られる。

金属錯塩化剤としては、塩化クロム、蟻酸クロム、酢酸クロム、硫酸コバルト、酢酸コバルト、塩化コバルト、酒石酸コバルト、塩化ニッケル、硫酸銅等の他、種々の金属キレート化剤が挙げられる。



で表わされるものである。

参考例2（色素の金属錯体化による1:2型金属錯塩染料の合成）

参考例1で得た色素①2分子量を20%エチレングリコールモノメチルエーテル水に溶解または分散した後、pHを6~7に調整する。

次に、別のフラスコにて、塩化クロム（クロム量0.85~1.2原子当量）を含む20%エチレングリコールモノメチルエーテル水溶液を調製し、前記色素溶液に注下した後、アルカリ性にし、90℃で、6時間反応する。

色素が全てクロム化されたことを確認した後、塩酸を用いてpHを6に調整し、ろ過、水洗、乾燥して、クロム※50

\* 次に、具体的な参考例を挙げて一般式〔I-a〕及び一般式〔I-b〕で表される金属錯塩染料の合成法を説明する。勿論、これらは何ら本発明を制限するものではない。

参考例1（シアゾ化・カップリング反応によるモノアゾ色素の合成）

20 4-クロロ-2-アミノフェノール1分子量の塩酸塩水溶液を調整した後、冷却し、5℃以下に保持しながら亜硝酸ナトリウム1.0~1.2分子量を含む水溶液を滴下し、ジアゾ化する。

過剰の亜硝酸ナトリウムをスルファミン酸水溶液で分解して、4-クロロ-2-アミノフェノールのジアゾニウム塩水溶液を得る。

次いで、このジアゾニウム塩水溶液を、予め、水酸化ナトリウム水溶液に溶解したβ-ナフトール1分子量溶液中に滴下する。

30 5℃で数時間攪拌した後、20℃~60℃でカップリング反応する。

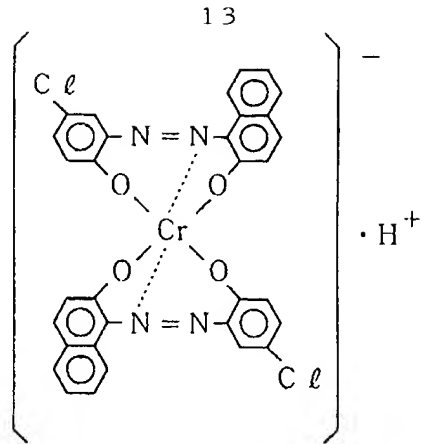
反応後、ろ過及び水洗を行い、乾燥して、254gの赤茶色色素①を得た。

\* 色素①の構造式は、



※錯塩染料を得た。このクロム錯塩染料の構造式は、

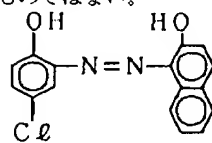
40



で表されるものである。

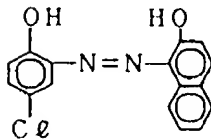
次に、本発明に用いる4-クロロ-2-アミノフェノールをジアゾ成分とする金属錯塩染料の例を列举する。但し、染料例(1)及び染料例(4)は参考例である。

勿論、本発明の方法に用いる染料はこれらに限られるものではない。



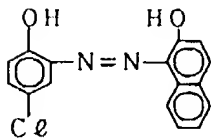
(1)

1 : 2 型クロム錯塩



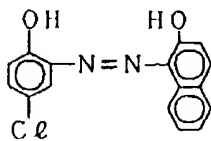
(2)

1 : 2 型コバルト錯塩



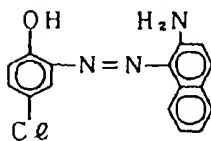
(3)

1 : 2 型ニッケル錯塩



(4)

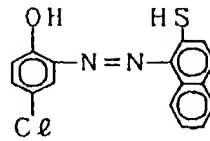
1 : 2 型クロム錯塩  
(ドデシルアミン塩)



(5)

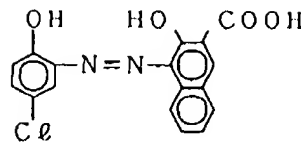
1 : 2 型クロム錯塩

14



(6)

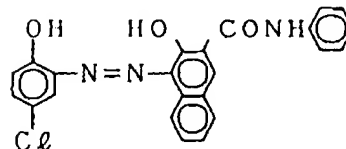
1 : 2 型コバルト錯塩



10

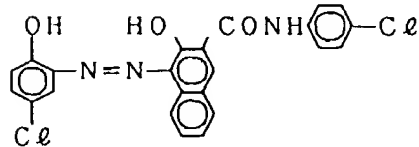
(7)

1 : 2 型クロム錯塩



(8)

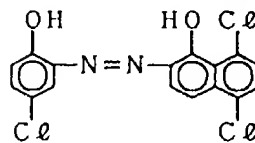
1 : 2 型クロム錯塩



20

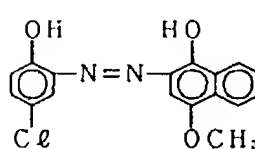
(9)

1 : 2 型クロム錯塩



(10)

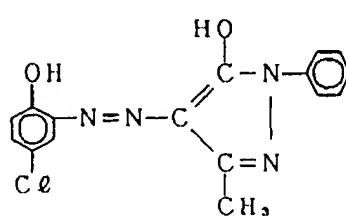
1 : 2 型クロム錯塩



30

(11)

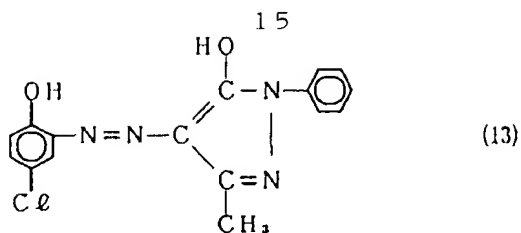
1 : 2 型クロム錯塩



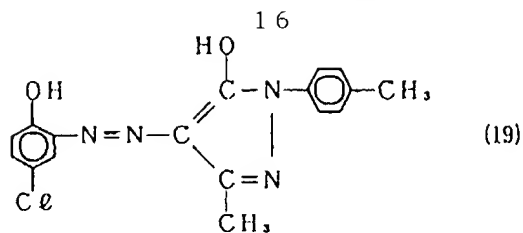
40

(12)

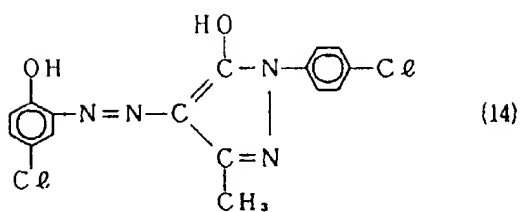
1 : 2 型クロム錯塩



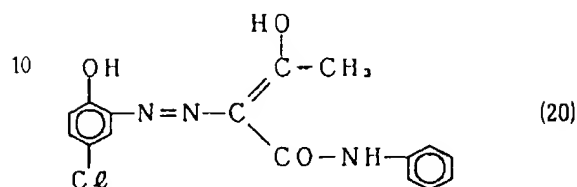
1 : 2 型コバルト錯塩



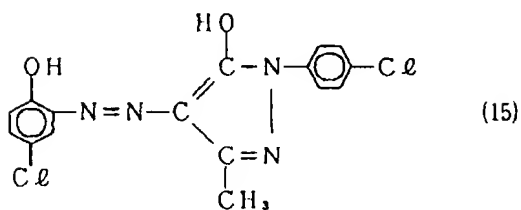
1 : 2 型クロム錯塩



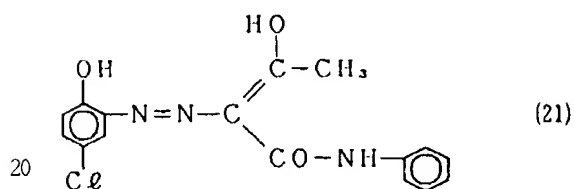
1 : 2 型クロム錯塩



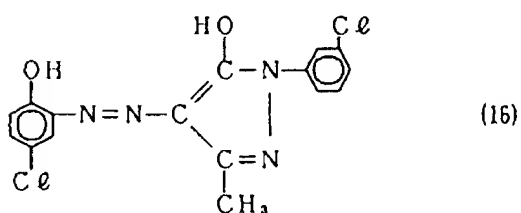
1 : 2 型クロム錯塩



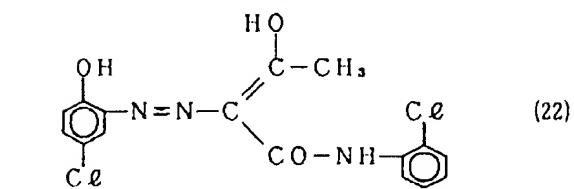
1 : 2 型コバルト錯塩



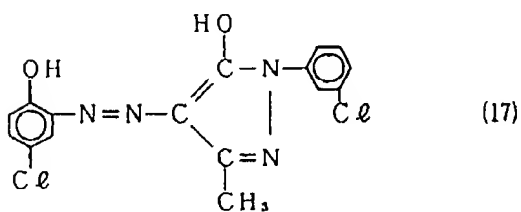
1 : 2 型ニッケル錯塩



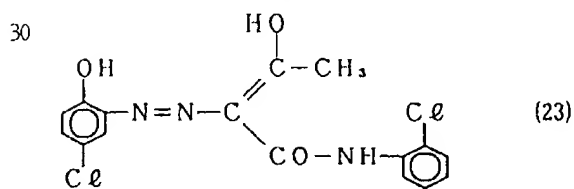
1 : 2 型クロム錯塩



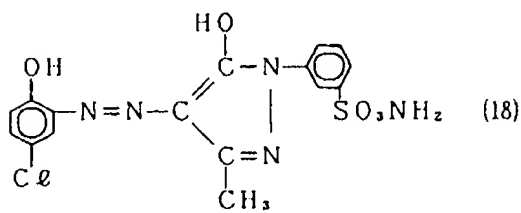
1 : 2 型クロム錯塩



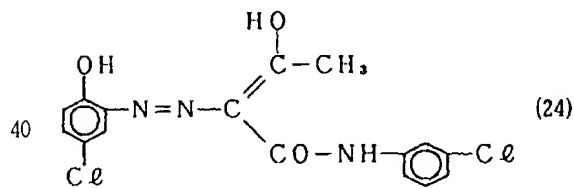
1 : 2 型コバルト錯塩



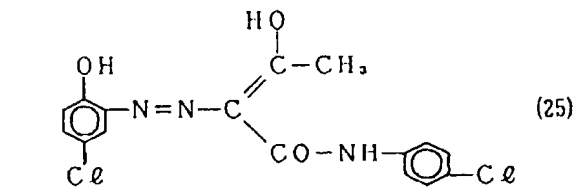
1 : 2 型コバルト錯塩



1 : 2 型クロム錯塩

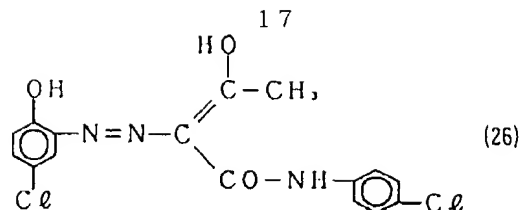


1 : 2 型クロム錯塩

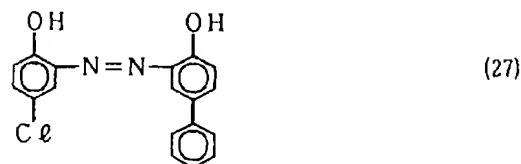


1 : 2 型コバルト錯塩

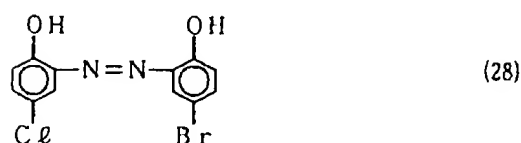




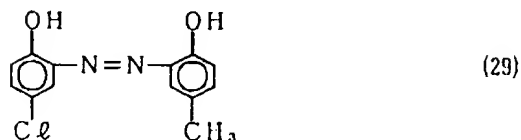
1 : 2 型 クロム 錯 塩



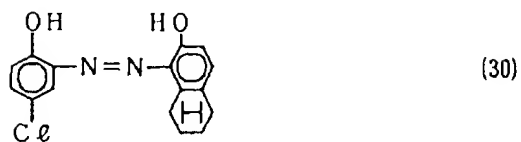
1 : 2 型 クロム 錯 塩



1 : 2 型 クロム 錯 塩



1 : 2 型 クロム 錯 塩



1 : 2 型 クロム 錯 塩

上記染料例に代表される、一般式〔I-a〕及び一般式〔I-b〕で表される1:2型金属錯塩染料は、本発明の方法に使用する熱可塑性樹脂、例えば、ポリスチレン、ポリアクリル等の汎用プラスチック及びポリアミド、ポリエステル、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリブチレンテフタレート、変性ポリフェニレンエーテル等の汎用エンジニアリングプラスチック或は、ポリサルフォン、ポリアリレート、ポリアミドイミド、ポリアミド等の所謂スーパーエンジニアリングプラスチックとの熔融・混練りより、樹脂を黄色～オレンジ色～赤色～紫色～黒色に着色することが出来る。

尚、ここにいう色相・色彩は樹脂に対する溶解色であり、金属Mにより異なる。金属としてクロムを用いた場合が最も深色であり、コバルト、ニッケル等の場合はクロムに比し浅色となる。

染料の使用量は、一般に熱可塑性樹脂100重量部に対して、0.01～1.0重量部、好ましくは、0.05～0.5重量部である。

また、成形品の用途、目的に応じて、無機顔料、有機顔料等の着色剤と配合・調色として使用できる。

#### 〔発明の効果〕

本発明着色法によれば、従来行なわれてきた1:2型金属錯塩染料を用いる着色に比し耐熱性及び耐光性に優れ、而も色相鮮明な熱可塑性樹脂の着色物を得ることが可能である。

また、本発明着色法に用いる1:2型金属錯塩染料は、従来使用されてきたところの顔料とは異なり、樹脂に対する溶解性に長じるため、着色物の透明性に優れる上に、着色力が大きいので、たとえば顔料の1/2～1/10程度の少量の使用で、顔料と同等の濃度で着色できる。従って、本発明着色法によれば、従来プラスチック着色の際しばしば起きていた成形品の物性低下を容易に回避し得る。そのため、濃度マスターバッチも容易となり、更に、ポリアミドのごとく着色物を延伸して糸状、フィルム状にする場合の、抗張力、伸び等の物性への悪影響も回避容易である。また、着色物の耐移行性にも優れる。

このように、本発明着色法によれば、着色された熱可塑性樹脂についての、射出成形、押出成形等の各種成形方法による成形加工及び自動車部品、OA機器、人工毛髪、ブラシ等への使用等を幅広い条件下で行ない得、その産業上の利用性は多大である。

#### 〔実施例〕

以下、実施例により、さらに詳細に本発明を説明するが、いうまでもなく、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例により何ら制約を受けるものではない。

#### 実施例1

30 ポリアミド樹脂（商品名：レオナ1300S、旭化成社製）1000部と染料例（12）0.5重量部（以下、重量部を部と略す。）をステンレス製タンブラーに入れ、1時間よく攪拌した。

この混合物を、ベント式押出機（商品名：E30SV、エンプラ産業社製）を使い、260℃で熔融混合し、常法にて着色ペレットを作成した。

次にこのペレットを、80℃で3時間乾燥処理した後、射出成形機（商品名：K25-C、川口鉄工社製）にて通常の方法（240℃）でテスト板を作ったところ、黒色の成形板が得られた。

#### 実施例2

ポリアミド樹脂（商品名：アミランCM-3001、東レ社製）1000部と染料例（2）1部から、実施例1と同様に処理して紫色の成形板を得た。

#### 実施例3

ポリアミド樹脂（商品名：アミランCM-1017、東レ社製）1000部と染料例（3）1部から、実施例1と同様に処理して赤紫色の成形板を得た。

#### 実施例4

50 ポリアミド樹脂（商品名：アミランCM-1017、東レ社

19

製)1000部と染料例(27)1部から、実施例1と同様に処理して茶色の成形板を得た。

## 実施例5

ポリアミド樹脂(商品名:アミランCM-3001,東レ社製)1000部と染料例(10)1部から、実施例1と同様に処理して黒色の成形板を得た。

## 実施例6

ポリアミド樹脂(商品名:アミランCM-1017,東レ社製)1000部と染料例(9)1部から、実施例1と同様に処理して赤黒色の成形板を得た。

## 実施例7

ポリブチレンテフタレート(商品名:PBT-1401,東レ社製)500部と染料例(16)1部から、実施例1と同様に処理して赤色の成形板を得た。

## 実施例8

ポリアミド樹脂(商品名:アミランCM-1017,東レ社製)1000部と染料例(20)1部から、実施例1と同様に処理して橙色の成形板を得た。

## 実施例9

ポリスチレン樹脂(商品名:ダイヤレックスR 42 20 108 1,三菱モンサント社製)500部と染料例(24)2部から、実施例1と同様に処理して透明な橙色の成形板を得た。

次に、本発明に用いる金属錯塩染料におけるジアゾ成分のみを別のものに代えた1:2型金属錯塩染料、すなわち比較染料を使用した比較例を示す。

## 比較例1

比較染料(イ)を用いる外は実施例1と同様にして青黒色の成形を得た。

## 比較例2

比較染料(ロ)を用いる外は実施例2と同様にして青紫色の成形板を得た。

## 比較例3

比較染料(ハ)を用いる外は実施例3と同様にして半透明の褐色の成形板を得た。

## 比較例4

比較染料(ニ)を用いる外は実施例4と同様にして成形板を得た。色は淡褐色であったが、発色が悪く、満足な着色品といえるものではなかった。

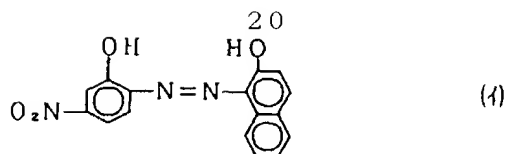
## 比較例5

比較染料(ホ)を用いる外は実施例12と同様にして橙色の成形板を得た。

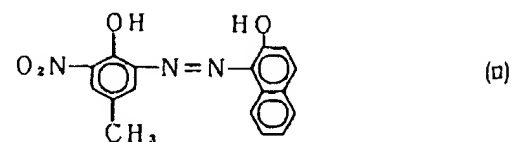
## 比較例6

比較染料(ヘ)を用いる外は実施例11と同様にして赤色の成形板を得た。

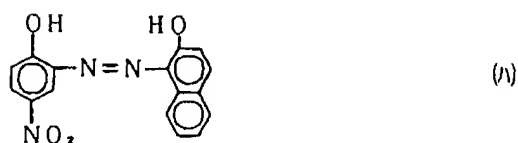
上記比較例に用いた比較染料を以下に示す。



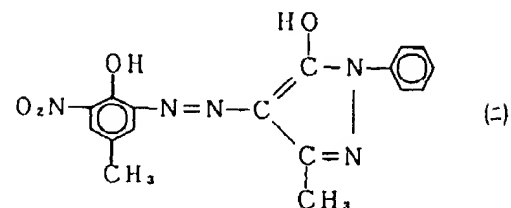
1 : 2 型 クロム 錯 塩



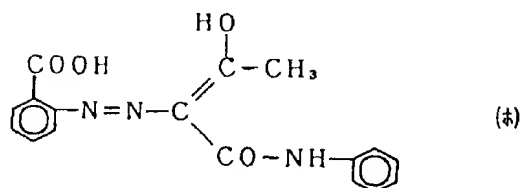
1 : 2 型 クロム 錯 塩



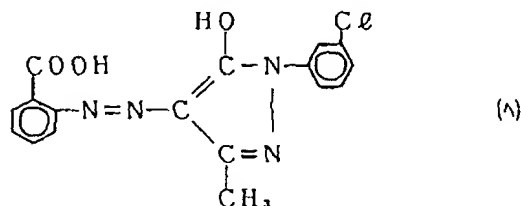
1 : 2 型 クロム 錯 塩



1 : 2 型 クロム 錯 塩



1 : 2 型 クロム 錯 塩



1 : 2 型 クロム 錯 塩

以上の実施例及び比較例に関し、耐熱性、耐光性、耐移行性及び色彩鮮明性について、下記により評価を行なった結果を第1表に示す。

## 耐熱性

射出成形の条件を300℃とし、3分間その温度に保持した後、上記実施例と同様にテスト板を作成し、常態との変退色の度合を、グレー・スケール(JIS L0804)にて判定した。

## 耐光性

21

22

フェードメーター（カーボンアーク式）に40時間かけ、常態との比較をブルー・スケール（JIS L0841）にて判定した。

\*0℃で24時間保持して、その無着色の成形板への汚染度合をグレー・スケール（JIS L0805）で判定した。

色彩鮮明性

耐移行性

肉眼により評価した。◎は優良、○は良、△はやや不良、×は不良をそれぞれ示す。

無着色の成形板2枚の間に200g/cm<sup>2</sup>の荷重で挟み、12\*

第 1 表

	No.	染料例	耐熱性 (級)	耐光性 (級)	耐移行性 (級)	樹脂	色彩	色彩鮮明性
実 施 例	1	12	5	7	5	PA	赤	◎
	2	2	4-5	7	5	PA	紫	◎
	3	3	4-5	6	5	PA	赤紫	○
	4	27	4-5	5	5	PA	茶	○
	5	10	4-5	5	5	PA	黒	◎
	6	9	4-5	5	5	PA	赤黒	○
	7	16	5	5	5	PBT	赤	◎
	8	20	4-5	5	5	PA	橙	◎
	9	24	4	5	5	PS	橙	◎
比 較 例	1	イ	3	3	5	PA	青黒	○
	2	ロ	3	4	5	PBT	青紫	○
	3	ハ	4	4	5	PS	褐色	△
	4	ニ	1	—	5	PA	淡褐色	×
	5	ホ	2-3	5	5	PA	橙	○
	6	ヘ	4-5	5	5	PBT	赤	○

第1表中、PAはポリアミド、PBTはポリブチレンテレフタレート、PSはポリスチレンを、それぞれ示す。また、※

※比較例4については、熱による退色が著しく、耐光性を判定することができなかった。

## フロントページの続き

(72)発明者 内藤 保

大阪府寝屋川市讃良東町8番1号 オリ  
エント化学工業株式会社生産技術センタ  
ー内

(56)参考文献 特開 昭55-25493 (JP, A)

特開 昭54-40826 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>6</sup>, DB名)

C09B 45/00 - 46/00

C08K 5/00 - 5/59